

Rank(R)
R 1 OF 1

Database
WPIL

Mode
Page

XRAM Acc No: C89-076574

Corrosion and heat resistant coating compsn. comprises
organo-alkoxy-silane, alcohol and/or glycol deriv, acid and water
insol. filler

Index Terms: CORROSION HEAT RESISTANCE COATING COMPOSITION; COMPRISE ORGANO
ALKOXY SILANE ALCOHOL GLYCOL DERIVATIVE ACID WATER INSOLUBLE FILL

Patent Assignee: (ICHI/) ICHIKAWA Y

Number of Patents: 002

Number of Countries: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Week Applic No Date LA Pages IPC

JP 62032157 A 870212 8712 JP 85169781 850802 12 (B)

JP 93033275 B 930519 9323 JP 85169781 850802 11 C09D-183/04

Priority Data (CC No Date): JP 85169781 (850802)

Applications (CC,No,Date): JP 85169781 (850802)

Filing Details: JP93033275 Based on JP62032157

Abstract (Basic): JP 62032157

The compsn. comprises 10-50 pts. wt., (a) organoalkoxysilane of
general formula $\text{RSi}(\text{OR}')_2$ (I) (where R = 1-8C organic radical. R' =
1-5C alkyl gp. or 1-4C acyl gp.), (b) 5-75 wt. pts. alcohols and/or
glycol deriv., (c) 5-50 wt. pts. colloidal alumina, (d) 0.01-3 wt. pts.
acid, (e) 5-80 wt. pts. water insol. filler having average dia. or
length of 0.5-50 micron and auxiliary additives (where (a) + (b) + (c)
+ (d) + (e) = 100).

In an example, by pts. wt. alumina sol 25, IPA 19, acetic acid
0.08, nonionic surfactant 1 and silane coupling agent 0.02 were mixed
together and then methyltrimethoxysilane 20 was added to the mixt..
After cooling, silica powder (av. dia. 1 micron) 30 and titanium white
(av. dia. 0.8 micron) 5 were blended in under vigorous agitation.

USE/ADVANTAGE - The compsn. is suitable for coating stainless
steel, aluminium, other metals, cement, glass, plastics and other
substrate giving superior heat, water and chemical resistance. The
compsn. is protective against corrosion, decorative, radiation
absorbable or heat insulating coating film. (Additionally classified in
section A) @ (12pp Dwg.No.0/0)@

File Segment: CPI

Derwent Class: E11; G02; A82;

Int Pat Class: C09D-003/82; C09D-183/04

Manual Codes (CPI/A-N): E05-E02D; E10-C04J; E10-E04H; E10-E04L; E34-C02;
G02-A01A; G02-A05; G02-A05F

Chemical Fragment Codes (M3):

01 B414 B713 B720 B741 B793 B799 B831 M210 M211 M212 M213 M214 M215
M216 M220 M221 M222 M231 M232 M233 M250 M262 M272 M281 M283 M320 M411
M510 M520 M530 M540 M620 M782 M903 M904 Q130 Q132 Q332 Q453 Q464 R043
8712-B6501-M

02 J0 J011 J1 J171 M210 M211 M262 M281 M320 M416 M620 M782 M903 M904
M910 Q130 Q332 Q453 Q464 Q502 R043 R00247-M

03 C017 C100 C101 C730 C800 C801 C804 C805 C806 C807 M411 M782 M903

(C)1997 DERWENT INFO LTD ALL RTS. RESERV.



M904 M910 Q130 Q332 Q453 Q464 Q502 R043 R01704-M
 04 A313 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782
 M903 M904 M910 Q130 Q332 Q453 Q464 R043 R01544-M
 05 H4 H401 H402 H481 H482 H8 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M272 M280 M281 M312 M321
 M332 M342 M383 M391 M416 M417 M620 M782 M903 M904 Q130 Q332 Q453 Q464
 R043 8712-B6502-M
 06 A313 A422 A424 A425 A426 A429 A540 A940 B114 B701 B702 B712 B720
 B831 C108 C550 C730 C800 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782 M903
 M904 Q130 Q332 Q453 Q464 Q606 R043 R01508-M R01549-M R01694-M R01933-M
 R01936-M R01966-M
 07 B114 B720 B730 B732 B740 B831 B833 C106 C107 C800 C802 C803 C804
 C805 C806 C807 M411 M782 M903 M904 Q130 Q332 Q453 Q464 Q606 R043
 R01247-M R03124-M R04923-M

Derwent Registry Numbers: 0247-U; 0271-U; 1544-U; 1694-U; 1704-U; 1966-U
 (C)1997 DERWENT INFO LTD ALL RTS. RESERV.



⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-33275

⑬ Int. Cl.⁴
C 09 D 183/04識別記号
PMT庁内整理番号
8319-4J

⑭ 公告 平成5年(1993)5月19日

発明の数 1 (全1頁)

⑮ 発明の名称 コーティング用組成物

⑯ 特 願 昭60-169781

⑰ 公 開 昭62-32157

⑱ 出 願 昭60(1985)8月2日

⑲ 昭62(1987)2月12日

⑳ 発 明 者 市 川 好 男 神奈川県茅ヶ崎市緑ヶ浜2-35

\textcircled{21} 出 願 人 市 川 好 男 神奈川県茅ヶ崎市中海岸4-2-70

\textcircled{22} 代 理 人 弁理士 白井 重隆

審 査 官 保 倉 行 雄

\textcircled{23} 参 考 文 献 特開 昭59-136363(JP, A) 特開 昭47-7129(JP, A)

1

\textcircled{24} 特許請求の範囲

1 (a) 一般式 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ (式中、Rは炭素数1～8の有機基、R'は炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～4のアシル基を示す。)で表されるオルガノアルコキシシラン10～50重量部、

(b) アルコール類および/またはグリコール誘導体5～75重量部、

(c) コロイド状アルミナ5～50重量部

(d) 酸0.01～3重量部、および

(e) 平均粒径または平均長さが0.05～50 μm である非水溶性の充填剤5～80重量部

(ただし、(a)+(b)+(c)+(d)+(e)=100重量部)を混合してなることを特徴とするコーティング用組成物。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、コーティング用組成物に関し、更に詳細にはステンレス、アルミニウムおよびその他の金属ならびにセメント、ガラス、プラスチックおよびその他の製品の表面に、(1)耐熱性に優れた耐水性、耐海水性、耐有機薬品性、耐酸性を有する防蝕膜、(2)耐熱性に優れた電気絶縁膜、(3)耐熱性、耐蝕性に優れた化粧膜、(4)熱および光の吸収放射に優れた吸収放射膜、(5)耐熱性に優れた導電膜および半導体膜、(6)その他難燃化膜、断熱膜、保護膜などを製造するために好適なコーティング

2

用組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来よりコーティング用組成物としては、膜厚が60 μm 以下の薄膜でもピンホールのない(ピンホールレス)、耐熱性、耐久性、(耐侯性)、耐湿性、耐蝕性および硬度性などに優れ、しかも低コストのものが求められている。

特にコーティング技術としては、金属面に使用した場合に薄膜であると熱伝導性を阻害することがなく、またコスト面でも有利であるため、薄膜のものを作ることが重要である。

例えば、酸による腐蝕が問題となる熱交換器では、耐熱性、耐蝕性の他、熱伝導性の良さが求められており、またハイブリットIC基板や積層基板などにも耐熱性で、しかも熱放出性の良い絶縁膜が求められているが、現状においてはこれらの要求特性を満足するコーティング用組成物は得られていない。

現在60 μm 以下の膜厚でピンホールレスになり、かつ防蝕、電気絶縁用を使用可能なコーティング用組成物(あるいはコーティング方法)としては、エポキシ系樹脂、フッ素系樹脂もしくはシリコン系樹脂などのコーティング用組成物、またはセラミック蒸着法(CVD法)によるものなどがある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、前記コーティング用組成物ある

いはコーティング方法では一長一短があり、一部のものを除いては満足が得られていない。

即ち、エポキシ系樹脂は耐熱性、耐久性および硬度などに、フッ素系樹脂は耐熱性、硬度、作業性などに、シリコン系樹脂は耐熱性などにそれぞれ劣るものであり、またセラミック蒸着法はコストが非常に高いなどの欠点を有する。

本発明は、前記従来の技術的課題を背景になされたもので、従来対応できなかった防蝕、絶縁などの用途にも使用可能であり、かつ耐熱性、耐久性、耐蝕性、硬度、作業性に優れ、低コストで製造することが可能なコーティング用組成物を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

即ち、本発明は、

- (a) 一般式 $RSi(OR')$ 、(式中、Rは炭素数1～8の有機基、R'は炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～4のアシル基を示す。)で表されるオルガノアルコキシシラン10～50重量部、
- (b) アルコール類および/またはグリコール誘導体5～75重量部、
- (c) コロイド状アルミナ5～50重量部
- (d) 酸0.01～3重量部、および
- (e) 平均粒径または平均長さが0.05～50 μm である非水溶性の充填剤5～80重量部

(ただし、(a)+(b)+(c)+(d)+(e)=100重量部)を混合してなることを特徴とするコーティング用組成物を提供するものである。

以下、本発明を構成要件別に詳述する。

- (a) 一般式 $RSi(OR')$ で表されるオルガノアルコキシシラン

本発明に使用されるオルガノアルコキシシランは、水の存在により加水分解反応および重縮合反応を生起して高分子量化し、更に塗膜となつた場合に加熱または常温での放置により硬化するもので、本発明で得られる組成物中においては結合剤としての働きをするものである。

かかるオルガノアルコキシシラン中のRは、炭素数1～8の炭素を有する有機基であり、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基などのアルキル基、その他 γ -クロロプロピル基、ビニル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリルオキシプロピル基、 γ -メルカプトプロピ

ル基、フェニル基、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル基、 γ -アミノプロピル基などである。

また、オルガノアルコキシシラン中のR'は、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～4のアシル基であり、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アセチル基などである。

- これらのオルガノアルコキシシランの具体例としては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

これらのオルガノアルコキシシランは、1種または2種以上を併用することができる。

また、これらのオルガノアルコキシシランのうち、特にメチルトリメトキシシランが好ましい。

なお、かかるオルガノアルコキシシランは、酸性水媒体中で加水分解反応によってアルコールを遊離し対応するシラノールを生成するとともに、重縮合反応が生起しオルガノポリシロキサン化合物を生成する。

かかるオルガノアルコキシシランの割合は、組成物中10～50重量部、好ましくは20～30重量部で

5

あり、10重量部未満では得られる組成物自体の保存安定性は良好であるがコーティングに供すると得られる塗膜の密着力が弱くなり、また硬度が不十分であり、一方50重量部を越えると組成物の保存安定性が悪化するほか、組成物に必要な可塑性がなくなり、更に後記する充填剤の量が相対的に少なくなり目的とする機能が低下する結果を招来し好ましくない。

(b) アルコール類および／またはグリコール誘導体

アルコール類および／またはグリコール誘導体は、後記する(c)微粒子である充填剤の分散媒であるとともに、主として(c)コロイド状アルミナに存在する水とオルガノアルコキシシランを均一に混合させ、前記(a)オルガノアルコキシシランが水によつて加水分解された際にゲル化することを後記(d)酸と(c)充填剤との相乗効果によつて防止するため、その他組成物の縮合反応を調節しながら水分を共沸留去するためのものである。

かかるアルコール類および／またはグリコール誘導体としては、1価アルコールまたは2価アルコールであるエチレングリコールもしくはこの誘導体を挙げることができ、このうち1価アルコールとしては炭素数1～5の低級脂肪族アルコールが好ましく、具体的にはメタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどを挙げることができ、またエチレングリコールもしくはこの誘導体としてはエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどを挙げることができる。

これらのアルコール類および／またはグリコール誘導体は、好ましくはi-プロピルアルコール、sec-ブチルアルコール、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルである。

これらのアルコール類および／またはグリコール誘導体は、1種でもまた2種以上を併用することもできる。

本発明の組成物中、アルコール類および／またはグリコール誘導体の割合は、組成物中5～75重量部、好ましくは10～30重量部であり、5重量部未満では加水分解によつて生成したシラノール化合物の縮合が進みすぎてゲル化が生じ、また充

6

填剤の分散性が充分にできなくなり、一方75重量部を越えると相対的に他の成分が少なくなり、得られる膜の密着力が弱くなつたり、薄膜すぎて目的とする膜を作ることができなくなるなど好ましくない。

(c) コロイド状アルミナ

コロイド状アルミナは、本組成物のゲル化防止、増粘および充填剤の分散ならびに得られる膜の耐熱性、硬度および密着性の向上、更に静電防止、その他加水分解に必要な水を提供することを目的に使用するものである。

かかるコロイド状アルミナとは、市販の水を分散媒とするpH2.5～6の範囲のアルミナゾルであり、アルミナを5～25重量%含有し、安定剤として硝酸、塩酸、酢酸などの酸を使用しており、その平均粒径が10～200 μ mのものである。

また、コロイド状アルミナとしては、無水塩化アルミニウムの高温加水分解によつて製造されたもの、あるいは一般式 $\text{Al}(\text{OR})_3$ (ここで、 R^* は炭素数1～4のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基など、nは1～4の整数を示す。) で表されるアルミニウムアルコキシドを加水分解して得られたもので、平均粒径が10～200 μ mの超微粒子アルミナを5～25重量%、水75～95重量%および酢酸、塩酸などの酸を0.05～5重量%からなるコロイド状アルミナも使用することもできる。

かかるコロイド状アルミナは、本発明の組成物中の他の固体成分とは対照的に強く正に帯電する。

このため、このコロイド状アルミナは、本発明の組成物の溶液中において充填剤と安定した凝集物を形成するほか、(a)オルガノアルコキシシランの加水分解の進行を妨げて該組成物を長期間安定化させるものである。

コロイド状アルミナの組成物中における割合は、5～50重量部、好ましくは10～30重量部であり、5重量部未満では(a)オルガノアルコキシシランの加水分解が充分に生じ難く、ゲル化防止、増粘、充填剤の分散などを充分に達成し難く、一方50重量部を越えると相対的にその他の成分量が少なくなり、増粘し過ぎたり、膜の密着力が弱まったり、薄膜過ぎて目的の膜が得られないなどの弊害が起こり好ましくない。

(d) 酸

酸は、(a)オルガノアルコキシシランの加水分解を促進するとともにコーティング後の塗膜の硬化促進の働きをする。

かかる酸としては、硝酸、塩酸などの無機酸、酢酸、蟻酸、プロピオン酸、マレイン酸、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、グルタル酸、グリコール酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、蔞酸などの有機酸を挙げることができ、これらの(d)酸には、(c)成分のコロイド状アルミナで使用される酸成分をも含むものである。

これらの酸は、1種または2種以上を併用することができる。

また、これらの酸のうち、特に酢酸が好ましい。

かかる酸の組成物中の割合は、0.01～3重量部、好ましくは0.03～0.3重量部であり、0.01重量部未満では(a)オルガノアルコキシシランの加水分解およびコーティング後の塗膜の硬化が充分でなくなり、一方3重量部を越えると組成物がゲル化し易くなり、保存安定性が悪化することになる。

(e) 充填剤

本発明における充填剤は、得られる塗膜のピンホールレスあるいは耐熱性などの諸特性を発現するために使用されるものである。

かかる充填剤としては、例えば有機顔料もしくは無機顔料などの非水溶性の一般的な顔料または顔料以外の粒子状もしくは繊維状の金属および合金ならびにこれらの酸化物、水酸化物、炭化物、窒化物、硫化物の1種または2種以上のものであり、具体的には鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、銀、亜鉛、フェライト、カーボンブラック、ステンレス鋼、二酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、合成ムライト、ジルコン（珪酸ジルコニア）、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、二硫化モリブデンなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これらの微粒子状の充填剤の平均粒径または平均長さは、0.05～50 μm 、好ましくは0.1～5 μm であることが必要であり、

0.05 μm 未満では組成物の粘度が上昇したり、目的とする膜厚が達成できない場合があり、一方

50 μm を越えると得られる組成物の分散性が悪化したり、得られる塗膜自体が薄膜とならず、薄膜におけるピンホールレスを達成することができない。

5 充填剤の組成物中の割合は、5～80重量部、好ましくは20～50重量部であり、5重量部未満であると組成物のゲル化が進行し、保存安定性が悪化し、また薄膜しかできないため防蝕膜、化粧膜などの目的を達成することができず、一方80重量部を越えるとゲル化することがあり、塗膜の硬度が悪化するとともに基材への密着性が悪化し、作業性も悪くなる。

なお、(e)充填剤の選択は、得られる膜の目的によつて、例えば下記選択に基づいて行う。

15 (1) 防蝕膜を作るための充填剤は、二酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化ジルコニウム、合成ムライト、ジルコン、炭化珪素、窒化珪素などの耐蝕性に優れたものを使用する。

20 (2) 電気絶縁膜を作るための充填剤としては、アルカリ金属を含まない電気絶縁性の金属酸化物、炭化物、窒化物を使用する。

(3) 化粧膜を作るための充填剤としては、酸化鉄、二酸化チタン、酸化コバルト、酸化亜鉛、25 酸化錫、酸化鉛、酸化アルミニウムなどの1種または2種以上の酸化物を使用する。

(4) 熱放射膜を作るための充填剤としては、酸化鉄、酸化銅、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化クロム、二酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、ジルコンなどの1種または2種以上の酸化物を使用する。

(5) 導電膜および半導電膜を作るための充填剤としては、銅、アルミニウム、ニッケル、銀、カーボンブラック、酸化錫などを使用する。

35 (6) 断熱膜を作るための充填剤としては、熱伝導率の小さい金属酸化物、水酸化物、窒化物などを使用する。

(7) 防錆膜を作るための充填剤としては、亜鉛、鉛、クロム系のものを使用する。

40 (8) その他、各種充填剤の持つ特性を活かした膜を作るためには、前記例示の充填剤を1種または2種以上を併用する。

本発明のコーティング用組成物は、前記(a)～(e)を混合してなるが、更に(f)水を粘度調整、加水分

解用として使用することもできる。

この場合の(a)~(f)の組成は、次の通りである。

- (a) 一般式 RSi(OR')_3 で表されるオルガノアルコキシシラン；10~50重量部、
- (b) アルコール類および／またはグリコール誘導体 5~75重量部、
- (c) コロイド状アルミナ 5~50重量部、
- (d) 酸0.01~3重量部、
- (e) 平均粒径または平均長さが0.05~50 μm である非水溶性の充填剤 5~80重量部、および
- (f) 水30重量部以下

(ただし、(a)+(b)+(c)+(d)+(e)+(f)=100重量部)

また、本発明の組成物には、各種界面活性剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、またナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩、染料などの従来公知のその他の添加剤を添加することもできる。

更に、本発明の組成物は、そのpHを3~6、好ましくは3~5、更に好ましくは4~5に調整することが望ましく、かかるpH調整は、通常、前記(c)成分により達成することができるが、場合によっては更に前記(d)成分の添加により調整することも可能である。

本発明の組成物を調整するに際しては、例えば(a)~(e)成分を一度に調合してもよいし、また(d)~(e)成分の調合液に(a)成分を添加してもよく、更に(a)~(d)成分の調合液に(e)成分を添加してもよく、通常、固形分濃度は20~80重量%、好ましくは30~60重量%に調整される。

何れも(a)成分を加えることにより、40~70℃に発熱し、この状態が2~8時間位継続する。

この調合液は、高速攪拌、濾過などの方法により均一な分散液とすることが可能である。

本発明のコーティング用組成物は、対象物である基材の表面に刷毛、スプレー、ディッピングなどの塗装手段により、1回塗りで厚さ5~50 μm 程度の塗膜を形成することができ、2~3回の塗装で厚さ10~150 μm 程度の膜厚にし、80~300℃程度の温度で10~120分程度加熱、乾燥することにより充填剤として絶縁性のものを使用した場合、市販の放電式ピンホールテスターで1000ボルト以上の放電テストに合格するピンホールレスの

膜を作ることが可能である。

本発明の組成物より得られた膜は、ステンレス、アルミニウムおよびその他の金属ならびにセメント、ガラス、プラスチックおよびその他の製品の表面にその塗膜が形成され、耐熱性に優れた耐水性、耐海水性、耐有機薬品性、耐酸性を有する防蝕膜；耐熱性に優れた電気絶縁膜；耐熱性、耐蝕性に優れた化粧膜；熱および光の吸収放射に優れた吸収放射膜；耐熱性に優れた導電膜および半導体膜；その他難燃化膜、断熱膜、保護膜などの用途に有用である。

〔実施例〕

以下、実施例を挙げ本発明を更に具体的に説明するが、本発明は特許請求の範囲を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量基準である。

実施例 1

酸露点（例えば硫黄化合物を含む重油の燃焼ガスが、結露によつて生ずる水と反応して硫酸になり、金属を腐蝕させる現象）に対する防蝕膜としての性能を調べるため、第1表に示すA~Cの3種類の組成物を作製した。

なお、第1表の組成物Aは、まず(c)成分のアルミナゾル25部と(d)成分のイソプロピルアルコール19部と(d)成分の酢酸0.08部、これにノニオン系界面活性剤1部とシランカップリング剤0.02部を加え、攪拌機により100rpmで5分間攪拌し、次に(a)成分であるメチルトリメトキシシランを20部加え2分攪拌し、発熱開始10分後に75℃になったところで水冷し、2時間後に常温に戻つたものに(e)成分である二酸化珪素30部と酸化チタン5部とを加え、攪拌機で1000rpmで60分間攪拌して製造したものである。

組成物BおよびCも同様の方法で製造した。

第 1 表

組成物種類 組成(部)	A	B	C
(a)メチルトリメトキシシラン	20	25	30
(b)イソプロピルアルコール	19	18	17
(c)アルミナゾル ²¹	25	17	10

11

組成物種類 組成(部)	A	B	C
(d)酢酸	0.08	0.04	0.05
(e)二酸化珪素(粒径0.7~1.5 μ m、平均粒径1 μ m)	30	15	
(e)酸化チタン(粒径0.5~1 μ m、平均粒径0.8 μ m)	5		
(e)酸化クロム(粒径1~3 μ m、平均粒径2 μ m)		25	
(e)窒化珪素(粒径0.5~1 μ m、平均粒径0.8 μ m)			33
(f)水			10
ノニオン系界面活性剤 [※]	1	0.5	

12

組成物種類 組成(部)	A	B	C
シランカップリング剤 [※]	0.02	0.05	0.02
合計	100 ¹⁾	100 ²⁾	100 ³⁾

※1) 日産化学工業㈱製、アルミナゾル100

※2) サンノブコ㈱製、EX9228

※3) 東芝シリコン㈱製、TSL8360

次に、サイズ100×50×10mmの鋼板(S45C)を6枚用意し、全ての角を削りシャープエッジを無くして丸みを山し、これを用いて第2表に示す仕様でテストピースを作製した。

第 2 表

テストピース名称	A-1	B-1	C-1	A-2	B-2	C-2
使用組成物名	A	B	C	A	B	C
下地処理方法	サンドブラスト処理			磷酸亜鉛処理		

塗装方法は、第2表に従いエアスプレーを用いてテストピース全面に下記方法により合計4回の塗装を行った。

第1回目；乾燥時の膜厚に換算して約30 μ m塗布し、常温にて24時間乾燥した。

第2回目；乾燥時の膜厚に換算して約40 μ m塗布し、常温にて24時間乾燥した。

第3回目；乾燥時の膜厚に換算して約40 μ m塗布し、常温にて24時間乾燥した。

第4回目；乾燥時の膜厚に換算して約40 μ m塗布し、1時間の常温乾燥後、100℃で30分間、更に130℃で30分間加熱した。

このようにして得られたテストピース(A-1～C-2、計6枚)を用い、各種のテストを実施した結果を第3表に示す。

なお、第3表中の各種試験項目は、下記に従い測定したものである。

〔ピンホールテスト〕

放電式ピンホールテスター(サンコー電子研究所㈱製、PRD)を用いて2000ボルトで放電し、ピンホールの有無を調べた。

〔硬度〕

鉛筆硬度による。

〔密着性①～②〕

密着性① セロテープ剥離テストによる。

密着性② 引っ張り強度による。

〔耐熱性 ①〕

電気炉で500℃×240時間保持し、自然放冷し、

25 塗膜の状態を観察した。

〔冷熱サイクル性〕

500℃加熱と常温(送風により強制冷却)の繰返しを20回行い、塗膜の状態を観察した。

〔耐塩水性 ①〕

30 4%食塩水を480時間噴霧し、塗膜の状態を観察した。

〔耐沸騰水性〕

水道水で120時間煮沸し、塗膜の状態を観察した。

35 〔耐酸性 ①～⑥〕

耐酸性① 10%硫酸液に60日浸漬し、塗膜の状態を観察した。

耐酸性② 10%硫酸液に60日間浸漬し、この間8時間ずつ10回70℃に加熱し、塗膜の状態を観察した。

耐酸性③ 35%硫酸液に60日浸漬し、塗膜の状態を観察した。

耐酸性④ 60%硫酸液に60日浸漬し、塗膜の状態を観察した。

耐酸性⑥ 10%塩酸液に60日浸漬し、塗膜の状況を観察した。

耐酸性⑥ 30%塩酸液に60日浸漬し、塗膜の状況を観察した。

第 3 表

	A-1	B-1	C-1	A-2	B-2	C-2
ピンホールテスト	無し	無し	無し	無し	無し	無し
硬度	6H	5H	6H	5H	4H	6H
密着性①	全て剥離せず					
密着性② (kg/cm ²)	80	60	80	70	60	80
耐熱性①	全て異常なし					
冷熱サイクル性	〃					
耐塩水性①	〃					
耐沸騰水性	〃					
耐酸性①～⑥	〃					

実施例 2

電気絶縁膜としての性能を調べるため第4表に示すD～F3種類の組成物を作製し、次いで50×50×1mmサイズのアルミニウム板3枚と銅板3枚を用意し、第5表に示す仕様のテストピースを作製した。

第 4 表

組成物種類 組成(部)	D	E	F
(a)メチルトリメトキシシラン	20	27	25
(b)イソプロピルアルコール	25	20	25
(c)アルミナゾル ^{*1}	15	20	15
(d)酢酸	0.05	0.04	0.02
(e)酸化アルミニウム(粒径0.3～0.6μm、平均粒径0.4μm)	20		

組成物種類 組成(部)	D	E	F
(e)珪酸ジルコニア(粒径1～3μm、平均粒径2μm)		25	
(e)二酸化珪素(粒径1～1.5μm、平均粒径1.2μm)	20	5	
(e)炭化珪素(粒径0.3～0.6μm、平均粒径0.5μm)			30
(f)水		2	5
カチオン系界面活性剤 ^{*4}			0.3
ノニオン系界面活性剤 ^{*2}		1	0.3
合計	100 ^{*3}	100 ^{*4}	100 ^{*2}

*1～2は、前記に同じ。

*4) 三洋化成工業、サンスタット2012A

第 5 表

テストピース名称	D-1	E-1	F-1	D-2	E-2	F-2
使用組成物名	D	E	F	D	E	F
テストピースの種類	アルミニウム板			銅板		

なお、下地処理の方法は、市販のアルカリ脱脂剤(日板研究所製、NP-1、水溶液pH12)を用いて脱脂した。

また、塗装方法は、第5表に従いエアスプレーを用いてテストピース片面に下記方法により合計3回の塗装を行った。

15

16

第1回目；乾燥時の膜厚に換算して約20 μ m塗布し、直ちに120℃で20分間乾燥した。

第2回目；乾燥時の膜厚に換算して約20 μ m塗布し、直ちに120℃で20分間乾燥した。

第3回目；乾燥時の膜厚に換算して約20 μ m塗布し、直ちに120℃で30分間乾燥した。

このようにして得られたテストピース (D-1*

*~F-2、計6枚)を用い、各種のテストを実施した結果を第6表に示す。

なお、第6表中、硬度、密着性①~②、耐熱性①は、第3表に同じ。また、絶縁抵抗はJIS C1302により測定した値であり (Ω -cm)、絶縁破壊強さはJIS C1302により測定した値である (KV/mm)。

第 6 表

	D-1	E-1	F-1	D-2	E-2	F-2
ピンホールテスト	全てなし					
硬度	6H	5H	6H	5H	4H	6H
密着性①	全て剝離せず					
密着性② (kg/cm ²)	70	90	90	70	100	90
耐熱性①	全て異常なし					
絶縁抵抗 (Ω -cm)	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹⁴	10 ¹³	10 ¹⁴	10 ¹³
絶縁破壊の強さ (KV/mm)	16	20	20	15	24	21

比較例 1

第7表に示す組成物Gを調製した。

第 7 表

組成(部)	組成物種類	G
(a)メチルトリメトキシシラン		25
(b)イソプロピルアルコール		28
(d)塩酸		0.03
(c)二酸化珪素(粒径0.01~0.03 μ m、平均粒径0.02 μ m)		7
(f)水		40
酸化ナトリウム		0.01
合計		100.04

20 各種の試験を実施した。その結果を第8表に示す。

第 8 表

試験項目	試験結果
ピンホールテスト	2箇所あり
硬度	8H
密着性①	剝離せず
密着性②(kg/cm ²)	95
耐水性	錆が発生
冷熱サイクル性	異常なし
耐塩水性①	錆が発生
耐沸騰水性	異常なし
耐酸性①~⑥	錆が発生

次に、実施例1のA-2の仕様でテストピースを作製し、下記の方法により合計4回の塗装を行った。

第1回目；乾燥時の膜厚に換算して約4 μ m塗布し、直ちに120℃で10分間乾燥した。

第2~3回目；第1回目と同様の作業を行った。

第4回目；乾燥時の膜厚に換算して約4 μ m塗布し、直ちに120℃で30分間乾燥した。

このようにして得られたテストピースを用い、

実施例 3

熱放射膜、防錆膜、導電膜の性能を調べるため、第9表に示すH、I、Jの3種類の組成物を調製した。

第 9 表

組成物種類 組成(部)	H	I	J
(a)メチルトリメトキシシラン	25	25	30
(b)イソプロピルアルコール	28	20	10
(c)アルミナゾル ^{*1}	17	15	10
(d)酢酸	0.4		
(e)酸化マンガン、酸化クロム、酸化銅の合成顔料 ^{*5} (粒径0.8~1.5 μ m、平均粒径1 μ m)	30		
(e)亜鉛末(平均粒径3 μ m)		10	
(e)酸化鉄赤(平均粒径1.5 μ m)		30	
(e)ニッケル(平均粒径3 μ m)			50
チタンカップリング剤 ^{*6}	0.3	0.3	0.5
合計	100 [†]	100 [‡]	100 [‡]

*1) 前記に同じ。

*5) 旭化成工業製、Black No.3093

*6) 味の素製、ブレンアクトKRTTS

次に、サイズ100×50×10mmの鋼板(S45C)を2枚用意し、市販のアルカリ脱脂剤(日板研究所 25 製、NP-1、水溶液pH12)を用いて脱脂し*

第 10 表

	H-1	H-2	D-1
硬度	GH	GH	—
密着性①	剝離せず	剝離せず	—
密着性② (kg/cd)	85	80	—
耐熱性①	異常なし	異常なし	—
冷熱サイクル性	//	//	—
耐塩水性①	//	//	—
耐沸騰水性	//	//	—
分光放射率	0.88~0.97	0.96~0.98	0.58~0.85

また、サイズ100×50×10mmの鋼板(S45C)を2枚用意し、市販のアルカリ脱脂剤(日板研究所 40 製、NP-1、水溶液pH12)を用いて脱脂した。

これを用いて組成物Iを乾燥時の膜厚に換算して約50 μ m塗布し、常温にて120時間乾燥した。

*た。これを用いて組成物Hを乾燥時の膜厚に換算して約40 μ m塗布し、常温乾燥30分後に150℃で30分間加熱した。

このようにして得られた2枚のテストピース5 (H-1, H-2)を用い、各種のテストを実施した結果を第10表に示す。

なお、第10表中、硬度、密着性①~②、耐熱性①、冷熱サイクル性、耐塩水性①、耐沸騰水性は第3表に同じであり、また分光放射率はIRA-2 10 型赤外分光光度計付露装置熱放射率測定装置(日本分光製)を用い、テストピースH-1は温度設定値を黒体、テストピースともに100℃±1.0℃に、テストピースH-2は温度設定値を黒体、テストピースともに500℃±5℃して波長域2.5 μ m 15 から10 μ mまでの放射スペクトルを測定した値である(黒体の放射率を測定波長域で全て1.0とする)。また、分光放射率を比較するために第5表で用いたテストピースD-1により温度設定値を黒体、テストピースともに100℃±1.0℃にして測定した。

このようにして得られた2枚のテストピース40 (I-1, I-2)を用い、各種のテストを実施した結果を第11表に示す。

なお、第11表中、硬度、密着性①~②、耐塩水性①は第3表に同じであり、またその他の試験項目の測定方法は下記の通りである。

19

20

〔耐水性〕

水道水60日間浸漬後の塗膜を観察した。

〔耐海水性 ②〕

海水に60日間浸漬後の塗膜を観察した。

〔耐候性 ①〕

JIS B7752による耐候試験500時間後の塗膜を観察した。

第 11 表

	I-1	I-2
硬度	4H	4H
密着性①	粉が少し付着	粉が少し付着
密着性②(kg/cm)	45	40
耐塩水性①	異常なし	異常なし
耐水性	//	//
耐海水性	//	//
耐候性①	//	//

更に、サイズ300×300×5mmの亚克力板2枚を用意し、ウェスを用いて清浄した。

これを用いて組成物Jを乾燥時の膜厚に換算して約50 μ m塗布し、常温乾燥30分後に70℃で45分間加熱した。

このようにして得られた2枚のテストピース(J-1, J-2)を用い、各種のテストを実施した結果を第12表に示す。

なお、第11表中、硬度、密着性①～②は第3表に同じであり、また絶縁抵抗は第6表に同じである。

第 12 表

	J-1	J-2
硬度	6H	6H
密着性①	異常なし	異常なし
密着性②(kg/cm)	75	70
絶縁抵抗(Ω -cm)	10^{-3}	10^{-3}

実施例 4

鋼鉄製屋外構造物の自然環境による腐蝕の防止および化銹性を調べるため、第13表に示すK, Lの2種類の組成物を調製した。

第 13 表

組成物種類 組成(部)	K	L
(a)メチルトリメトキシシラン	25	30
(b)イソプロピルアルコール	18	25
(c)アルミナゾル ^{※1}		3
(d)酢酸	0.2	0.2
(e)酸化チタン黄(粒径1～1.5μm、平均粒径1.2μm)	5	2.5
(f)珪酸ジルコニア(粒径1～3μm、平均粒径2μm)	35	17.5
(f)水(水道水)	16	22
ノニオン系界面活性剤 ^{※2}	0.5	
カチオン系界面活性剤 ^{※4}	1	0.5
合計	100.7	100.7

*1～2および4は、前記に同じ。

次に、100×50×10mmサイズの鋼板(S45C)を6枚用意し、これの全ての角を削り、シャープエッジを無くして丸みを出した。

これに下記に示す仕様によりテストピースを製作した。

なお、下地処理は、市販のアルカリ脱脂剤(日板研究所製、NP-1)を用い脱脂した。

また、塗装方法は、テストピース全面にエアースプレーで下記方法により塗装した。

第1回目；第8表の組成物Kを乾燥時の膜厚換算で約30 μ m塗布し、屋外に24時間放置した。

第2回目；組成物Kを乾燥時の膜厚換算で約40 μ m塗布し、屋外に24時間放置した。

第3回目；第8表の組成物Lを乾燥時の膜厚換算で約20 μ m塗布し、屋外に120時間放置し、この間約18時間経過後から約4時間、その他3回約18時間用いる。

上記仕様により出来上がったテストピース5枚を用い各種のテストを実施した。その結果を第14表に示す。

なお、第14表中、ピンホールテスト、硬度、密着性①～②、耐水性は、前記に同じ。

また、その他の試験項目の測定方法は、下記の通りである。

〔耐塩水性 ②～③〕

耐塩水性② 4%食塩水に60日間浸漬後の塗膜を観察した。

耐塩水性③ 4%食塩水を960時間噴霧後の塗膜を観察した。

〔耐候性 ②〕

JIS B7752による耐候試験1000時間後の塗膜を観察した。

〔耐熱性 ②〕

電気炉で500℃×120時間保持し、自然放冷した。

〔耐色性〕

上記の耐水性～耐熱性に使用した5枚のテスト後における色相を目視による観察した（なお、そのうち1枚は色相を比較するために残した）。

第 14 表

試験項目	試験結果
ピンホールテスト	無し
硬度	5H
密着性①	剝離せず
密着性② (kg/cm)	60
耐水性	異常なし
耐塩水性②	//
耐塩水性③	//
耐候性②	//
耐熱性②	//
耐色性	変化なし

比較例 2

トリイソプロポキシアルミニウム0.5gを、CH₃Si(OCH₃)₂ 8.7g、酢酸0.2g、イソプロパノール9.1g、水4.0g、2-ブトキシエタノール1.0gおよびコロイドシリカ（ナルコ・ケミカル社製、ナルコアグ1034A）1.5gと混合して、重量比Al₂O₃/CH₃SiO₂/SiO₂が25/87.1/10.3の組成物を製造した。これらの物質を、特開昭59-136363号公報の記載に従い、小さいガラス瓶の中で数分間一緒に振って不透明の樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を、実施例1と同様にしてテストピース全面に塗装したが、重ね塗りをすることはできなかった。

これは1回目塗膜が不活性な撥水性の膜になるため、2回目塗膜が形成され難く、形成されても

簡単に剝離してしまったためである。

また、この膜を120℃で6時間乾燥硬化させたところ、約3μmの厚さの被膜が得られた。得られた被膜には20ヶ以上のピンホールが観察された。

5 〔発明の効果〕

本発明の組成物は、使用される(c)充填剤により異なるが、共通の特徴として、次のような作用効果を奏する。

(1) 耐熱性に優れる。

10 (2) 厚さ20～100μmの膜でピンホールレスになる。

(3) 金属を始めとして、ガラス、セラミックス、セメント、繊維、紙、プラスチック（ただし、テフロン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの官能基を有しないものを除く。）など、殆ど全ての材料に対する使用が可能である。

(4) 80～300℃で10～120分間の加熱により硬化させることができ、また用途によつては1～7日間の常温乾燥のみでも硬化させることができる。

20 (5) 水を含んだ加水分解型の組成物であるにもかかわらず、長期間ゲル化せずに安定性を保持することができるため、3箇月以上の保存性を確保することができる。

25 また、本発明の組成物は、(c)充填剤を変えることにより下記のような作用効果を奏する。

(1) 耐候性、耐水性、耐海水性、耐有機溶剤性、耐酸性などに優れた防蝕膜、電気絶縁膜、化粧膜を作ることが可能である。

(2) 耐候性、耐水性などに優れた赤外線放射膜、導電膜、半導電膜を作ることができる。

(3) 防錆膜、断熱膜、難燃化膜、硬化膜など、様々な保護膜、機能膜を作ることができる。